Über die Einwirkung

von

secundären Aminen

auf

Silicium-Zinn- und Bleitetrachlorid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Willy Jerwitz
aus Leipzig.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Leipzig
Druck von Max Hoffmann
1897

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0108

Einleitung.

Zu den reaktionsfähigsten Verbindungen sowohl der organischen als auch der anorganischen Chemie gehören die der Halogene.

Die Verwendung der Halogensubstitutionsprodukte in der organischen Chemie zur Synthese zusammengesetzterer Verbindungen ist eine sehr mannigfache. Es sei hier erinnert an die Wurtz'sche Reaktion zum Aufbau der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, ferner an die Fittig'sche Reaktion, die der Wurtz'schen analog zur Synthese der aromatischen Verbindungen dient; ferner an die Friedel und Kraft'sche Reaktion. Auch um Reste organischer mit solchen anorganischer Natur zu vereinigen bedient man sich oft der Halogenverbindungen. So sind es namentlich die Elemente der Stickstoffgruppe P, As, Sb und auch B, die man auf diesem Wege in mannigfacher Weise mit organischen Resten in Verbindung gebracht hat; aber auch andere Elemente, so z. B. die der Kohlenstoffgruppe selbst, hat man versucht, in organische Reste eintreten zu lassen mit Hilfe ihrer Halogenverbindungen. So hat man ein Siliciumtetramethyl dargestellt, das grosse Aehnlichkeit mit Pentan hat; (Friedel, Krafts, Ladenburg) ferner ein Zinntetraaethyl, Zinntetramethyl, Zinntriaethyl, Zinndimethyl u. a. m. und endlich ein Bleimethyl und -aethyl; Cahours erhielt letzteres z. B. nach der Gleichung:

$$2\ Pb\ Cl_2 + 2\ Zn\ (C_2\ H_5)_2 =$$
$$= Pb\ (C_2\ H_5)_4 + Pb + 2\ Zn\ Cl_2.$$

Aber nicht nur Kohlenwasserstoffverbindungen gegenüber zeigen diese Chloride grosse Reaktionsfähigkeit, sondern auch gegen Ammoniak und organische Basen, wobei die entstehenden Produkte entweder additioneller oder substitutioneller Natur sein können. Z.B. ist von Grouvelle[1]) und Persoz ein Stannichloridammoniak von der Formel: $Sn\,Cl_4 . 4\,NH_3$ untersucht und beschrieben worden, — H. Rose giebt für dasselbe die Formel $Sn\,Cl_4\,2\,NH_3$ an[2]); ferner von Persoz[3]) und Besson ein Siliciumtetrachloridammoniak. $Si\,Cl_4 . 6\,NH_3$; weiter existieren die Verbindungen

$$Si\,Br_4 . 7\,NH_3 \text{ und}$$
$$2\,Si\,Cl_3\,J . 11\,NH_3.$$

Auch Substitutionsprodukte sind dargestellt worden; so führt Gattermann eine Verbindung von der Formel

$$Si \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad Si \begin{matrix} -N \\ -NH_2 \end{matrix}$$

an, und nach den Angaben von Reynold[4]) existiert ein Siliciumtetraanilid

$$Si\,(NH\,C_6\,H_5)_4.$$

Ausserdem sind salzartige Verbindungen dargestellt worden, denen die atomistischen Formeln

$$N_2\,H_8\,Sn\,Cl_6 \text{ und}$$
$$N_2\,H_8\,Pb\,Cl_6$$

zukommen. Erstere das sogenannte Pinksalz ist aufzufassen als das Ammoniumsalz der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, letztere als das der Bleichloridchlorwasserstoffsäure, sodass ihnen dann die rationellen Formeln

$$(NH_4)_2\,Sn\,Cl_6 \text{ und}$$
$$(NH_4)_2\,Pb\,Cl_6$$

---

[1]) Ann. chem. phys. 2 (44).
[2]) Pogg. Ann. 24. 159 und 163.
[3]) A. ch. 44. 319.
[4]) Chem. Soc. J. 55. 474.

zu geben sind; oder man kann beide als sogenannte Doppelsalze auffassen. Dann müsste man ihnen die folgenden rationellen Formeln geben.

$$Sn\ Cl_4 . 2\ NH_4\ Cl \text{ und}$$
$$Pl\ Cl_4 . 2\ NH_4\ Cl.$$

Die erste Verbindung, das Ammoniumchlorostanat, entsteht unter anderen aus dem schon oben angeführten Zinnchloridammoniak, indem man dasselbe in Chlorwasserstoffsäure löst und wieder auskrystallisieren lässt. Die zweite, das Ammoniumplumbat, stellt man dar, indem man eine Lösung von Bleitetrachlorid in conc. Chlorwasserstoffsäure mit einer Lösung von Chlorammonium in Wasser zusammenbringt. Es scheidet sich nach einigem Stehen als ein gelbes fein krystallinisches Pulver aus [1]).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis unternahm ich es nun, die Einwirkungsprodukte der secundären Amine auf Silicium- und Zinntetrachlorid sowie die dem Ammoniumchlorostanat und dem Ammoniumplumbat entsprechenden Doppelsalze der secundären Amine zu untersuchen.

---

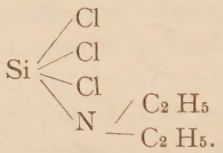
[1]) Friedrich. B. 26. 1434.
Wels. Z. anorg. Ch. 4. 335.
Dehérain Bl. 1861. 51.
Bolley A. 39. 100.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von secundären Aminen auf Siliciumtetrachlorid.

Diaethylaminchlorisilicin.



wird nach folgender Reaktionsgleichung erhalten:

$$Si\,Cl_4 + 2\,CH(C_2H_5)_2 =$$
$$= Si\,Cl_3 . N(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 . H . Cl.$$

Bei der Darstellung dieses Körpers, sowie der folgenden Siliciumverbindungen ist es unbedingt notwendig, mit vollkommen trockenen Gefässen und wasserfreien Substanzen zu arbeiten, überhaupt jede Spur von Feuchtigkeit fernzuhalten.

Um die oben angeführte Verbindung zu erhalten, verfuhr ich wie folgt:

Ich mischte 10 gr. Siliciumtetrachlorid (etwas mehr als die auf 1 Molekül berechnete Menge) mit der etwa zehnfachen Menge wasserfreiem Aether, ebenso 8,6 gr. (2 Moleküle) Diaethylamin und liess

letztere Lösung durch einen Tropftrichter zu der ersteren hinzufliessen, indem ich gut mit Wasser kühlte, da die Reaktion mit starker Wärmeentwicklung verbunden war. Ich erhielt einen weissen Krystallbrei, erzeugt durch das Ausfallen des in Aether unlöslichen salzsauren Diaethylamins. Ich trennte dasselbe mittelst des Saugfilters von der das Diaethylaminsiliciumtrichlorid enthaltenden Flüssigkeit und destillierte auf dem Wasserbade den Aether ab. Es hinterblieb eine ölige, trübe Flüssigkeit, aus der ich die gewünschte Verbindung durch Destillieren im Vacuum unter einem Druck von 12 mm erhielt, als eine wasserhelle, von einer weissen, sehr voluminösen Masse durchsetzte Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 100—106° C. liegt.

Auch durch wiederholte Destillation im Vacuum war die Verbindung nicht von der sie durchsetzenden, weissen, festen Masse zu befreien, sondern nur dadurch, dass ich dieselbe durch Asbest filtrierte.

Das Abwägen der zur Analyse bestimmten Quantitäten der Verbindung nahm ich im Capillarröhrchen vor, die an einem Ende zu Kügelchen aufgeblasen worden waren.

Analyse:

Cl 0,3147 g gaben 0,6524 g Ag Cl
Si 0,5705 g „ 0,1725 g SiO_2
N 0,5772 g „ 0,0376 g N
(Gebraucht 13,42 ccm $^1/_5$ n H Cl)

Gefunden:	Berechnet:
Cl 51,29	51,43
Si 14,19	13,70
N 6,48	6,79
C —	23,24
H —	4,84
	100,00

Die Chlorbestimmung wurde wie folgt ausgeführt: Die Substanz wurde im zugeschmolzenem Rohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat 4—5 Stunden lang auf 180° C. erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in ein Becherglas gespült und Ammoniak im Ueberschuss zugeführt. Nach längerem Stehen wurde von der in Ammoniak unlöslichen Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat das Chlorsilber durch Salpetersäure wieder ausgefällt, in einem Gooch-Tiegel gesammelt und gewogen.

Zur Bestimmung des Si zersetzte ich die Verbindung in einem Druckfläschchen mit verdünnter Natronlauge, spülte die Flüssigkeit in eine Schale, dampfte nach jedesmaligem Zusatz von conc. Chlorwasserstoffsäure wiederholt zur Trockne ein, versetzte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrierte die unlösliche Kieselsäure ab und glühte sie im tarierten Porzellantiegel bis zur Gewichtsconstanz.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Kjeldahl ausgeführt. Zum Titrieren wurde $^1/_5$ n. Chlorwasserstoffsäure und $^1/_5$ n. Natronlauge angewandt.

Die Analysen der folgenden Siliciumverbindungen sind nach denselben Methoden wie die der vorliegenden Verbindungen ausgeführt worden.

Das Diaethylaminchlorsilicin ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende ziemlich bewegliche Flüssigkeit von höherem spezifischem Gewicht als Wasser und stechendem Geruch. Bei einer Temperatur von 12° C. wird sie noch nicht fest. Unter einem Druck von 9 mm siedet sie zwischen 100 und 106° C. wie schon erwähnt. Sie ist in jedem Verhältnisse mischbar mit Aether, Chloroform, Benzol und Toluol. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von Wasser sofort zersetzt. Es scheidet sich gallertige Kieselsäure ab und das Wasser zeigt saure

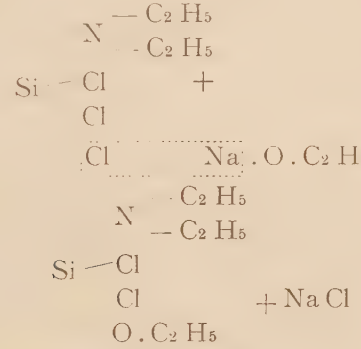
Reaktion. Die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich folgender Gleichung gemäss.

$$Si\ Cl_3 . N . (C_2H_5)\ 2 + 4\ H_2O =$$
$$Si\ (OH)_4 + 2\ HCl + NH(C_2H_5)_2 . HCl .$$

Trägt man hingegen die Substanz in eiskaltes Wasser ein, so sinkt sie darin zu Boden, zersetzt sich aber nach einiger Zeit ebenfalls mit prasselndem Geräusch unter Wärmeentwicklung. Durch die Bildung von Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Wasser wird auch das Rauchen der Verbindung an feuchter Luft bedingt.

Die Ausbeute betrug 25%.

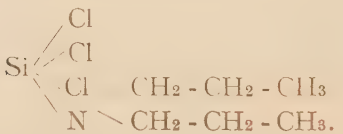
Der Versuch die Chloratome des Chlorsilicins theilweise oder ganz durch Alkoholreste zu ersetzen führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Der Monoal-Kylester konnte sich z. B. nach der Gleichung:



bilden. Um denselben zu erhalten, löste ich 2,3 g Natrium (1 Molekül in 50 gr absolutem Alkohol und destillierte den überschüssigen Alkohol auf dem Ölbade ab. Hierauf fügte ich durch einen Tropftrichter 20 g (1 Molkül) der Verbindung $Si\ Cl_3\ N\ (C_2H_5)_2$, in 100 g wasserfreiem Benzol gelöst, hinzu, kochte am Rückflusskühler bis der Natriumaethylat-Kuchen vollständig zerfallen war, und spülte die ganze Masse mit viel Benzol in einen schmalen hohen Glascylinder,

damit sich das gebildete Chlornatrium absetzen und ich dann die nunmehr klare Flüssigkeit von demselben abgiessen konnte. Nachdem dies geschehen, destillierte ich das Benzol auf dem Wasserbad ab und fraktionierte die zurückbleibende Flüssigkeit unter vermindertem Druck. (20 mm.) Es trat aber Zersetzung dabei ein, in dem die übergegangene Flüssigkeit stark nach Trimethylamin roch und von Kieselgallerte durchsetzt war. Beim Stehen schied sich immer mehr Kieselsäure aus. Ich musste es also aufgeben, den Ester rein darzustellen.

Dipropylaminchlorsilicin.



Die Bildungsweise dieser Verbindung entspricht der der beschriebenen Aethylverbindung vollkommen.

$$Si\,Cl_4 + 2\,NH(C_3H_7)_2 =$$
$$Si\,Cl_3 . N(C_3H_7)_2 + NH(C_3H_7)_2\,HCl$$

Ich brachte zusammen 11 g (etwas weniger als 2 Molekühle) Dipropylamin und 10 g (1 Molekül) Siliciumtetrachlorid, beide Substanzen in der etwa zehnfachen Menge Aether gelöst. Es schied sich weisses, krystallinisches salzsaures Dipropylamin aus. Ich filtrierte, destillierte den Aether ab und fraktionierte im Vacuum. Auch das Dipropylaminsiliciumtrichlorid war von weissen Flocken durchsetzt und zwar in noch höherem Maase als die Aethylverbindung. Ich filtrierte auch hier durch Asbest.

Die Ausbeute der so gereinigten Verbindung betrug im günstigsten Falle 20% der theorethischen.

Das Dipropylaminchlorsilicin ist ebenfalls eine wasserhelle, stark lichtbrechende, stechend riechende Flüssigkeit von höherem spezifischem Gewicht als Wasser. Durch Anwendung einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz vermochte ich sie nicht zum Erstarren zu bringen. Unter einem Druck von 60 mm siedet die Verbindung bei etwa 160° C. Dipropylaminchlorsilicin mischt sich in jedem Verhältisse mit Aether, Benzol, Toluol und Chloroform ohne Zersetzung zu erleiden. Auch sein Verhalten zu Wasser entspricht dem der Aethylverbindung, indem es von diesem in der Kälte unverändert gelassen, aber schon bei Zimmertemperatur nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$Si\,Cl_3\,N\,(C_3\,H_7)_2 + 4\,H_2\,O = Si(OH)_4 + 2\,H\,Cl + N\,H\,(C_3\,H_7).H\,Cl.$$

Analyse:

Cl 0,4274 g gaben 0,7755 g Ag Cl
Si 0,6702 g gaben 0,1801 g $Si\,O_2$
N 0,5862 g gaben 0,0325 g N.
(gebraucht 11,62 cem $^1/_5$ n H Cl)

Gefunden:		Berechnet:
Cl	44,90	45,29
Si	12,61	12,07
N	5,55	5,97
C	—	30,70
H	—	5,97
		100,00

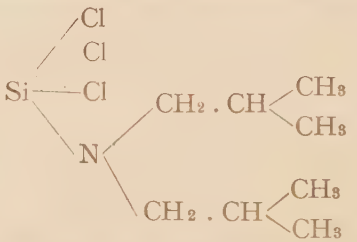
Diisobutylaminchlorsilicin.

Ich verfuhr wie früher: 15 gr. (etwas weniger als 2 Moleküle) Diisobutylamin in 150 g Aether gelöst, liess ich zu einer ebenfalls 10%igen aetherischen Lösung von 10 g (1 Molekül) Siliciumtetrachlorid hinzutreten. Es schied sich chlorwasserstoffsaures Diiso-

lutylamin aus. Nachdem ich von diesem abfiltriert, und vom Aether befreit hatte, destillierte ich unter vermindertem Druck und befreite die übergegangene Flüssigkeit von den sie durchsetzenden weissen Flocken wie oben angegeben. Die Erwartung, dass die Reaktion nach der Gleichung

$$Si\,Cl_4 + 2\,NH(C_4H_9)_2 =$$
$$Si\,Cl_3 . N(C_4H_9)_2 + NH(C_4H_9)_2\,HCl$$

eingetreten und der erhaltene Körper ein Diisobutylaminsiliciumtrichlorid sei, welches folgende Formel



besitzt, fand ich durch die Analyse bestätigt, die ich folgen lasse:

Analyse:

Cl 0,4045 g gaben 0,6600 g Ag Cl
Si 0,4980 g „ 0,1181 g $Si\,O_2$
N 0,8724 g „ 0,0454 g N.
(gebraucht 16,20 ccm $^1/_5$n H.Cl.)

Gefunden:	Berechnet:
Cl 40,40	40,47
Si 11,13	10,78
N 5,21	5,33
C	30,57
H —	6,85
	100,00.

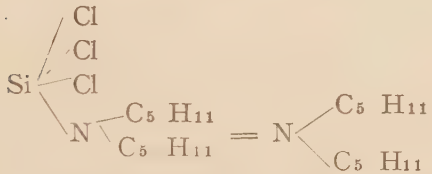
Das Diisobuthylaminchlorsilicin ist wie seine niederen Homologen eine farblose, lichtbrechende, stechend riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und ebenfalls nicht fest zu erhalten ist, wenig-

stens nicht bei Anwendung eines Kältegemisches von Schnee und Kochsalz. Unter einem Druck von 14 mm liegt sein Siedepunkt etwa bei 120° C. In Aether, Benzol, Toluol und Chloroform ist es unzersetzt löslich während es von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:

$$Si\,Cl_3\,.\,N\,(C_4\,H_9)_2 + 4\,H_2\,O =$$
$$Si\,(OH)_4 + 2\,H\,Cl + N\,H\,(C_4\,H_9)_2\,H\,Cl.$$

zersetzt wird. In eiskaltem Wasser sinkt es zu Boden. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 20% der theorethischen.

Diamylaminchlorsilicin.



Diese Verbindung bildet sich aus Siliciumtetrachlorid und Diamylamin in analoger Weise:

$$Si\,Cl_4 + 2\,N\,H\,(C_5\,H_{11})_2 =$$
$$Si\,Cl_3\,.\,N\,(C_5\,H_{11})_2 + N\,H\,(C_5\,H_{11})_2\,H\,Cl.$$

Ich liess auf einander einwirken 17 g (1 Molekül) Siliciumtetrachlorid und 30 g. (etwas weniger als 2 Molekühle) Diamylamin und verfuhr bei der Verarbeitung genau wie bei den niederen Homologen wiederholt beschrieben worden ist. Es ist nur zu bemerken, dass die beim Fraktionieren erhaltene Flüssigkeit mehr von fester Substanz durchsetzt war, als dies bei den oben beschriebenen Verbindungen derFall war.

Das Diamylaminsiliciumtrichlorid ist eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und weniger beweglich als seine Homologen. Unter einem Druck von 40 mm liegt sein Siedepunkt bei etwa 190° C. Die Löslichkeitsverhältnisse ent-

sprechen vollkommen denen seiner Homologen. Auch sein Verhalten zu Wasser ist analog, nur scheidet sich bei dieser Verbindung beim Behandeln mit Wasser das nach der Gleichung

$$Si\,Cl_3\,N\,(C_5\,H_{11})_2 + 4\,H_2\,O =$$
$$Si\,(O\,H)_4 + 2\,H\,Cl + N\,H\,(C_5\,H_{11})_2\,.\,H\,Cl$$

sich bildende chlorwasserstoffsaure Diamylamin wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

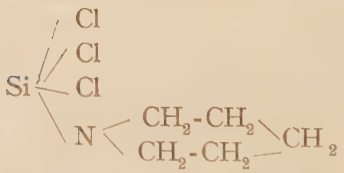
Analyse:

Cl 0,2100 g gaben 0,3120 g Ag Cl.
Si 0,3189 g „ 0,0700 g $Si\,O_2$
N 0,4382 g „ 0,0202 g N.
(gebraucht 7,20 ccm 1/5 n H Cl.)

Gefunden:	Berechnet:
Cl. 36,70	36,58
Si. 10,30	9,74
N. 4,60	4,82
C. —	41,30
H. —	7,56
	100,00.

Die Ausbeute betrug etwa 28% der theoretischen.

Piperidinchlorsilicin.



Da das Piperidin sehr reactionsfähig ist und ein beständigeres Chlorsilicin erwarten liess, brachte ich nunmehr 10 gr. (2 Moleküle) Piperidin und 10 gr. Silicium Aetrachlorid (etwas mehr als 1 Molekül) miteinander zusammen. Ich erhielt eine unter einem

Druck von 80 mm bei 110° C. siedende Flüssigkeit, deren Aussehen und Verhalten vollkommen dem der bereits beschriebenen Verbindungen entspricht und sich ebenso leicht wie diese zersetzt. Obige Formel wird bestätigt durch die Analyse:

Cl. 0,2604 g gaben 0,5101 g Ag Cl
Si. 0,4658 g „ 0,1310 g SiO_2
N. 0,4584 g „ 0,0281 g N.
(gebraucht 10,02 ccm 1/5 N H. Cl.)

Gefunden:	Berechnet
Cl 48,52	48,60
Si 13,20	12,96
N 6,12	6,40
C —	27,46
H —	4,58
	100,00.

Die Reaktionsgleichung ist also die folgende:

$$Si\,Cl_4 + 2\,NH\,C_5H_{10} =$$
$$Si\,Cl_3 . N\,C_5H_{10} + NH\,C_5H_{10} . H\,Cl.$$

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 25%

II.

Einwirkung von secundären Aminen auf Zinntetrachlorid.

Stannichloriddiaethylamin.

$$Sn\,Cl_4 . 2 . NH\,(C_2\,H_5)_2.$$

In einem Erlenmeyer-Kolben brachte ich zusammen 13 g (1 Molekül) Zinntetrachlorid und 7,3 g (2 Moleküle Diaethylamin in je 50 g Benzol gelöst. Es resultierte ein amorphes weisses Pulver, das ich aus viel heissem Benzol umkrystallisierte. Die erhaltenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 133° C, während das gut getrocknete amorphe Pulver einen solchen von 134° besass, woraus hervorgeht, dass auch schon dieses ziemlich rein ist.

Oben angeführte Formel, nach der die Verbindung ein einfaches, nach der Gleichung

$$Sn\,Cl_4 + 2\,NH\,(C_2\,H_5)_2 =$$
$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH\,(C_2\,H_5)_2.$$

sich bildendes Additionsprodukt wäre, wird bestätigt durch die Analyse:

Cl 0,4201 g ergaben 0,4415 g Ag.
entsprechend 0,1451 g Cl.
Sn 0,4737 g ergaben 0,1392 g Sn.
N 0,3601 g lieferten 22,21 ccm N.
bei 761 mm Druck und 13° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 34,59	34,84
Sn 29,40	29,23
N 7,30	6,89
C —	23,62
H —	5,42
	100,00

Die Chlorbestimmung wurde elektrolytisch ausgeführt:

Die abgewogene Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst, dann Wasser und Salpetersäure zugesetzt und schliesslich das Chlor durch Silbernitrat ausgefällt. Das Zinn fiel als Zinnsäure teilweise mit aus. Hierauf wurde durch einen mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel filtriert und gut ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Chlornatrium versetzt nicht mehr opalisierte. Der Gooch-Tiegel wurde nunmehr bis an den Rand mit zerkleinertem Cyankalium gefüllt und Wasser aufgegossen. Es sickerte so durch die Asbestschicht eine concentrierte Lösung von Cyankalium, welche das Chlorsilber auflöste. Ich fing das Filtrat direkt in einer gewogenen Platinschale auf, worin ich dasselbe der Elektrolyse unterwarf, dabei einen elektrischen Strom anwendend, der in der Sekunde 2 ccm Knallgas entwickelte. Die Platinschale selbst diente als Kathode, während ich als Anode einen spiralförmig gewundenen Platindraht anwandte. Nach etwa 8 Stunden war alles Silber als weiss-grauer Beschlag an der Platinschale abgeschieden worden. Ich hatte nun nur noch nötig, die Schale gut auszuwaschen, mit Alkohol nachzuspülen, zu trocknen und zu wägen. Die Gewichtszunahme der Schale gab dann die Menge des niedergeschlagenen Silbers an, das aequivalent dem in der Substanz enthaltenen Chlore ist.

In ähnlicher Weise führte ich die Zinnbestimmung aus: Ich löste die direkt in der Schale abgewogene

Substanz in wenig Alkohol, setzte dann Wasser und schliesslich soviel Schwefelamonium zu, dass der erst sich bildende Niederschlag gerade wieder in Lösung ging. Bei der Fällung des Zinnes wendete ich einen Strom an, der in der Sekunde 3 bis 4 ccm Knallgas entwickelte. Ein zu starker Strom bewirkte, da dann die Fällung des Zinnes rascher ging, eine schwammige Abscheidung desselben, was insofern von Nachteil ist, als es sich beim Auswaschen leicht von der Platinschale loslöst. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der bekannten Methode von Dumas ausgeführt.

Stannichloriddiaethylamin bildet weisse, durchscheinende Säulen mit teilweise morgenrotem Schimmer, die beim Aufbewahren ein porzellanartiges Aussehen bekommen. Es besitzt einen eigenartigen, sehr schwachen, aromatischen Geruch. In Benzol ist es namentlich in der Hitze etwas löslich, leichter in Chloroform; in Aether ist es unlöslich. Chlorwasserstoff wird von ihm nach der Gleichung

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_2H_5)_2 + 2\,HCl =$$
$$Sn\,Cl_4\,2\,[NH(C_2H_5)_2 . HCl]$$

addiert und es bildet sich das

Diaethylaminchlorostannat,

welches aufzufassen ist entweder seinem Namen entsprechend als ein Salz der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, — seine rationelle Formel würde dann folgende sein:

$$[NH_2\,C_2H_5)_2]_2\,Sn\,Cl_6.$$

— oder als ein Doppelsalz. In diesem Falle käme ihm die folgende Formel zu:

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_2H_5)_2\,HCl.$$

Dargestellt wurde die Verbindung, indem ich 5 g. des Stannichloriddiaethylamins in Alkohol löste, dann

concentrierte Chlorwasserstoffsäure zusetzte und auf dem Wasserbade soweit eindampfte, dass sich auf der Flüssigkeitsoberfläche eine Krystallhaut bildete. Beim Erkalten erhielt ich dann fast farblose körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 320° und zwar 1,5 g, so dass die Ausbeute 33% des angewandten Stannichloriddiaethilamins betrug.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig, wässriger Chlorwasserstoffsäure und Wasser, unlöslich dagegen in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Mit wässrigem Ammoniak behandelt oder mit wenig verdünnter Natronlauge wird sie nach den Gleichungen

$$[NH_2(C_2H_5)_2]_2SnCl_6 + 6NH_3 + 4H_2O =$$
$$= Sn(OH)_4 + 6NH_4Cl + 2NH(C_2H_5)_2.$$
$$[NH_2(C_2H_5)_2]_2SnCl_6 + 6NaOH$$
$$= Sn(OH)_4 + 6NaCl + 2H_2O + 2NH(C_2H_5)_2$$

zerlegt.

Die Analyse, die ich folgen lasse wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei dem Stannichloriddiaethylamin:

Cl 0,2865 g ergaben 0,3858 g Ag
entsprechend 0,1268 g Cl.
Sn 0,5074 g ergaben 0,1250 g Sn
N 0,3458 g lieferten 17,85 ccm N_2
bei 763 mm Druck und 15° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 44,28	44,30
Sn 24,62	24,79
N 6,07	5,84
C —	26,02
H —	5,03
	100,00

Stannichloriddipropylamin.

$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_3H_7)_2$.

Diese Verbindung erhält man beim Zusammengiessen einer Lösung von 13 g Zinntetrachlorid in 50 g Benzol mit einer solchen von 10 g Dipropylamin in ebenfalls 50 g Benzol. Die bei der Reaktion frei werdende Wärme genügt, die Lösung so hoch zu erhitzen, dass das gebildete Stannichloriddipropylamin zuerst gelöst bleibt, um dann beim Erkalten in Gestalt von weissen, seideglänzenden Nadeln ausgeschieden zu werden.

Die Analysen der aus heissem Benzol umkrystallisierten Verbindung gaben folgendes Resultat, das der oben angeführten Formel entspricht:

Cl 0,5832 g ergaben 0,5420 g Ag.
entsprechend 0,1781 g Cl.
Sn 0,4213 g ergaben 0,1075 g Sn.
N 0,4667 g lieferten 24,10 ccm N_2
bei 769 mm Druck und 11° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 30,54	30,62
Sn 25,51	25,70
N 6.21	6,06
C —	31,15
H —	6,47
	100,00

Die Analysen wurden hier in derselben Weise ausgeführt wie beim Stannichloriddiaethylamin.

Die Ausbeute an reinem Material betrug 60%.

Die Reaktion geht vor sich nach der Gleichung:

$$Sn\,Cl_4 + 2\,NH(C_3H_7)_2 =$$
$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_3H_7)_2.$$

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 111° C. Dieselbe ist löslich in Benzol, Toluol,

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Auch das Stannichloriddipropylamin addiert nach der Gleichung:

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_3H_7)_2 + 2\,HCl = [NH_2(C_3H_7)_2]_2\,Sn\,Cl_6.$$

direkt 2 Moleküle Chlorwasserstoff und bildet das

Dipropylaminchlorostannat.

$$[NH_2(C_3H_7)_2]_2\,Sn\,Cl_6$$

oder

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_3H_7)_2\,H\,Cl.$$

Das Stannichloriddipropylamin wird in einem Gemisch von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis zur Bildung einer Krystallhaut an der Oberfläche der Flüssigkeit eingedampft, und das beim Erkaltenlassen erhaltene krystallinische Pulver aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute an Dipropylaminchlorostannat beträgt 63 % des angewandten Stannichloriddipropylamins.

Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, von schwachem, aromatischen Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 154° C. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie beim Diaethylaminchlorostannat. Auch beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak oder Natronlauge ist sein Verhalten dasselbe, indem es nach den Gleichungen

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH_2(C_3H_7)_2\,Cl + 4\,H_2O + 6\,NH_3 = = Sn(OH)_4 + 6\,NH_4Cl + 2\,NH(C_3H_7)_2.$$

oder

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH_2(C_3H_7)_2\,Cl + 6\,NaOH = = Sn(OH)_4 + 6\,NaCl + 2\,NH(C_3H_7)_2 + 2\,H_2O.$$

zerlegt wird.

Analyse:

Cl 0,1165 g ergaben 0,1403 g. Ag aequivalent 0,0461 g Cl.

Sn 0,5395 g gaben 0,1510 g SnO_2

N 0,3407 g lieferten 16,10 ccm N bei 764 mm Druck und 16° C.

Gefunden:		Berechnet:
Cl	39,60	39,68
Sn	22,01	22,20
N	5,54	5,23
C	—	26,92
H	—	5,97
		100,00.

Die Chlor- und Stickstoffbestimmung wurde wie früher ausgeführt, die Zinnbestimmung hingegen in der Weise, dass ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällte und das Oxyd wog.

Stannichloriddiisobutylamin.

$Sn\,Cl_4 . 2\,N\,H\,(C_4\,H_9)_2$.

Es gelang mir, auch diese Verbindung zu erhalten, nur hatte ich Schwierigkeiten, dieselbe rein darzustellen. 10 g, (2 Moleküle) Diisobutylamin und 10 g (1 Molekül) Stannichlorid in je 50 g wasserfreiem Benzol gelöst, wurden langsam zusammengegossen. Die Reaktionswärme genügte die Flüssigkeit so hoch zu erhitzen das alles gebildete Stannichloriddiisobutylamin in Lösung blieb. Ich liess nun ganz langsam erkalten, um möglichst gut ausgebildete Krystalle zu erzielen. Ich fand denn auch, nachdem ich eine Nacht hatte stehen lassen, dass sich vom Boden aus fast haselnussgrosse, fettglänzende Krystalle, die allerdings mit einander verwachsen waren, abgesetzt hatten. Dieselben waren mit einem gelbbraunen Harze behaftet, von dem zu trennen mir durch Abwaschen mit Benzol oder Aether nicht gelang. Die Krystalle umzukrystallisieren, gelang eben so wenig, da beim Erhitzen starke Bräunung eintrat, und die sich nach-

her ausscheidenden Krystalle noch mehr mit dem Harze behaftet waren als vorher. Wenn die Substanz schon längere Zeit gelegen hat, und zwar bei vollkommenen Luftabschluss, so tritt überhaupt keine Lösung mehr ein, sondern die Substanz schmilzt beim Erwärmen, ohne sich mit dem Benzol zu mischen und erstarrt dann allmählich wieder krystallinisch.

Ich verfuhr schliesslich derart, dass ich 10 g Stannichlorid und 10 g Diisobutylamin in je 100 g Benzol löste. Durch die grössere Verdünnung fand bei der Reaktion eine weniger starke Temperaturerhöhung statt, trotzdem ging alles gebildete Stannichloriddiisobutylamin in Lösung wegen der doppelt so grossen Menge des Lösungsmittels. Durch schnelles Erkaltenlassen und Umschütteln dabei erreichte ich, dass die Substanz sich nicht in grossen Krystallen am Boden oder an der Wandung des Gefässes absetzte, sondern einfach als feines, weisses, krystallinisches Pulver ausfiel. Dasselbe war nicht mit jenem braunen Harze behaftet. Der Schmelzpunkt des Stannichloriddiisobutylamins liegt bei 134° C. Dasselbe ist löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Cl 0,2941 g ergaben 0,3220 g Ag Cl
Sn 0,4979 g „ 0,1439 g SnO_2
N 0,2783 g gaben 13,21 ccm N bei 762 mm Druck und 12° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 27,12	27,32
Sn 22,77	22,64
N 5,70	5,40
C —	37,04
H —	7,30
	100,00.

Die Chlor- und Zinnbestimmungen wurden so ausgeführt dass zuerst das Zinn als Sulfid gefällt und als Oxyd gewogen, dann aus der vom Zinn freien Lösung das Cl als Chlorsilber gefällt und gewogen wurde.

Die Umsetzungleichung ist folgende:

$$Sn\,Cl_4 + 2\,NH(C_4H_9)_2 =$$
$$Sn\,Cl_4 \,.\, 2\,NH(C_4H_9)_2.$$

Auch von dieser Verbindung stellte ich das betreffende Aditionsproduct mit Chlorwasserstoffsäure dar, das

Diisobutylaminchlorostannat,

indem ich das Stannichloriddiisobutylamin in einem Gemisch von Alkohol und wässeriger Chlorwasserstoffsäure löste und die Flüssigkeit durch Abdampfen so weit einengte, dass sich oberflächlich eine Krystallhaut schon in der Wärme zeigte, dann erkalten liess und die gebildeten Krystalle aus Alkohol umkrystallisierte. Auf diese Weise erhielt ich dicke weisse Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 213° zeigten und in ihrem Verhalten gegen NH_3 und $NaOH$ sowie ihrer Löslichkeit mit den bereits beschriebenen Salzen der Stannichloridchlorwasserstoffsäure übereinstimmen.

Die Formel der Verbindung ist folgende:

$$[NH_2(C_4H_9)_2]\,Sn\,Cl_6 \text{ oder}$$
$$Sn\,Cl_4 \,.\, 2\,NH_2(C_4H_9)_2\,H\,Cl.$$

Analyse:

Cl 0,2554 ergaben 0,3685 g Ag Cl

Sn 0,2554 ergaben 0,0674 g SnO_2

N 0,4057 g gaben 17,32 ccm N bei 759 mm Druck und 14° C.

Gefunden:		Berechnet:
Cl	35,70	35,92
Sn	20,78	20,10
N	5,01	4,75
C	—	32,47
H	—	6,76
		100.00.

Die Ausbeute an ganz reinem Material betrug etwa 40% des angewandten Stannichloriddiisobutylamins.

Stannichloriddiamylamin.

Diese Verbindung von der Formel:

$$Sn\,Cl_4 \,.\, 2\,N\,H\,(C_5\,H_{11})_2$$

bildet sich nach der Gleichung

$$Sn\,Cl_4 \,.\, 2\,N\,H\,(C_5\,H_{11})_2 = \\ = Sn\,Cl_4 \,.\, 2\,N\,H\,(C_5\,H_{11})_2.$$

Zur Darstellung bringt man zusammen eine Lösung von 15,7 g Diamylamin in 50 g Benzol mit einer solchen von 13 g Stannichlorid in ebenfalls 15 g Benzol. Bei der Reaktion tritt Temperaturerhöhung ein, die aber nicht genügt, das sich bildende Stannichloriddiamylamin in Lösung zu halten, deshalb muss man am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung erhitzen. Beim Erkalten schieden sich kleine, weisse, seideglänzende Nadeln aus, die aus Benzol umkrystallisiert werden.

Analyse:

Cl 0,2332 g ergaben 0,1751 g Ag
Sn 0,2662 g „ 0,0556 g Sn
N 0,3026 g gaben 13.21 ccm N
bei 766 mm Druck und 10° C.

Gefunden:		Berechnet:
Cl	24,68	24,65
Sn	20,51	20,68
N	5,27	4,88
C	—	41,80
H	—	6,99
		100,00

Der Schmelzpunkt liegt bei 111° C. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung entsprechen denen der entsprechenden früher beschriebenen Verbindungen, anders ist das Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure, welche nicht addiert wird, so dass es mir nicht gelang, das

Diamylaminchlorostannat

darzustellen; das Stannichloriddiamylamin wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt in Stannichlorid und salzsaures Diamylamin gemäss der Gleichung:

$$Sn\,Cl_4 . 2\,NH(C_5H_{11})_2 + 2\,HCl =$$
$$= Sn\,Cl_4 + 2\,NH_2(C_5H_{11})_2\,Cl.$$

Stannichloridpiperidin.

Bringt man eine Lösung von 4 g (1 Molekül) $Sn\,Cl_4$ in 50 g Benzol zusammen mit einer solchen von 4,25 g (2 Moleküle) Piperidin in ebenfalls 50 g Benzol, so fällt ein amorphes, weisses Pulver aus, das in Benzol, auch in der Hitze so gut wie unlöslich ist, wohl aber sich, wenn auch schwer und erst nach längerem Erhitzen am Rückflusskühler in Chloroform löst. Der Schmelzpunkt der amorphen Substanz liegt bei 205°, der krystallinischen aus der Lösung des Chloroforms erhaltenen bei 207° C.

Die voraussichtliche Formel

$$Sn\,Cl_4 . 2\,C_5H_{10}NH$$

wird bestätigt durch die

Analyse:

Cl 0,1911 g ergaben 0,1917 g Ag.
Sn 0,2140 g „ 0,0588 g Sn
N 0,2006 g gaben 11,7 ccm N
bei 739 mm Druck und 14° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 32,97	32,90
Sn 27,48	27,60
N 6,83	6,48
C —	27,85
H —	5,17
	100,00

Die Ausbeute war fast quantitativ.

Piperidinchlorostannat.

Beim längerem Erhitzen am Rückflusskühler mit Alkohol, löst sich die vorige Verbindung auf. Man setzt nun etwas concentrierte H Cl zu und läst erkalten. Es scheiden sich dann weisse Krystalle aus, die die Zusammensetzung

$$Sn\,Cl_6\,(C_5H_{10}NH_2)_2$$

zeigen, wie folgende Analyse ergiebt.

Cl 0,1320 g gaben 0,2258 g Ag Cl
Sn 0,3262 g „ 0,1120 g Sn O_2
N 0,2685 g „ 13,41 ccm N
bei 762 mm Druck und 13° C.

Gefunden:		Berechnet:
Cl	42,32	42,20
Sn	23,44	23,61
N	5,92	5,56
C	—	25,26
H	—	3,37
		100,00

Das Verhalten entspricht ganz dem der übrigen schon beschriebenen Chlorostannate. Die Ausbeute beträgt etwa 40%.

Einwirkung von salzsauren sekundären Aminen auf Bleitetrachlorid.

Diaethylaminchloroplumbat.

$$[(C_2H_5)_2NH_2]_2PbCl_6.$$

Die Darstellung dieses Körpers entspricht vollkommen der des Ammoniumchloroplumbats.

7 g $PbCl_2$ werden in 140 g concentrierte rauchender Chlorwasserstoffsäure unter beständigem Einleiten von Chlorgas gelöst, wobei sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit eine Lösung von $PbCl_4$ oder auch von H_2PbCl_6 bildet. Zu dieser Lösung giest man unter Umrühren eine solche von 5,5 g salzsaurem Diaethylamin in 55 g Chlorwasserstoffsäure. Nach kurzem Stehen fällt ein krystallinisches, blassgelbes Pulver, das sich in wenig Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure löst, und daraus unter Einleiten von Chlor umkrystallisiert werden kann. Eine concentrierte wässrige Lösung der Verbindungen scheidet beim Erwärmen unter Chlorentwicklung $PbCl_2$ aus, während viel Wasser eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung bewirkt:

$$PbCl_4 . 2\,(C_2H_5)_2NH_2Cl + 2\,H_2O = \\ = PbO_2 + 4\,HCl + 2\,(C_2H_5)_2NH_2Cl.$$

Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Analyse:

Cl 0,1602 g gaben 0,2412 g Ag Cl
Pb 0,2511 g „ 0,1325 g $PbSO_4$
N 0,3335 g „ 15,20 ccm N
bei 769 mm Druck und 11_{11} C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 37,25	37,50
Pb 36,01	36,44
N 5,50	4,94
C —	16,94
H —	4,18
	100,00

Die Ausbeute betrug ca. 20% der theoretischen.

Dipropylaminchloroplumbat.

$[(C_3H_7)_2NH_2]_2PbCl^6$.

Die Bildungsgleichung ist dieselbe wie beim Diaethylaminchloroplumbat auch ist seine Darstellung eine ähnliche. Zu 150 g einer conc. Lösung von Bleitetrachlorid in wässriger Salzsäure giebt man 7 g salzsaures Dipropylamin zu, in der gerade hinreichenden Menge Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen in der Kälte schieden sich kleine flache Säulen von dunkelgelber Farbe aus. Das Verhalten dieser Verbindung ist das gleiche wie das der Aethylverbindung; sie unterscheidet sich von dieser nur durch grösseres Löslichkeitsvermögen in wässriger Chlorwasserstoffsäure, wodurch auch die Ausbeute auf 10% herabsank.

Analyse:

Cl 0,2202 g gaben 0,3018 g Ag Cl
Pb 0,4624 g „ 0,2213 g $PbSO_4$
N 0,4430 g „ 17,70 ccm N
bei 769 mm Druck und 12^0 C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 33,90	34,12
Pl 32,80	33,15
N 4,77	4,49
C —	23,13
H —	5,11
	100,00

Diisobutylaminchloroplumbat.

$[(C_6H_9)_2NH_2]_2PbCl_6$.

Seine Darstellung entspricht der des Diaethylminchloroplumbaats vollkommen. 150 g einer concentrierten Lösung von Bleitetrachlorid in concentrierter Salzsäure werden mit einer Lösung von 8 g salzsaurem Diisobutylamin in 50 g wässriger Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht. Nach längerem Stehen scheidet sich ein goldgelbes, krystallinisches Pulver aus, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entspricht, wie die Analyse bestätigt:

Cl 0,2208 g gaben 0,2822 g Ag Cl
Pb 0,3561 g „ 0,1517 g $PbSO_4$
N 0,2680 g „ 10,21 ccm N
bei 768 mm Druck und 15° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 31,62	31,30
Pb 30,11	30,42
N 4,51	4,13
C —	28,30
H —	5,85
	100,00

Seine Löslichkeit in Chlorwasserstoffsäure ist etwas grösser als die der Aethyl — aber bedeutend geringer als die der Propylverbindung. Sonst ist das Verhalten dem der beiden genannten gleich.

Ausbeute 15%.

Diamylaminchloroplumbat.

$[(C_5H_{11})_2NH_2]_2PbCl_6$.

Wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Diamylamin in Wasser und wässriger Salzsäure ist es schwer, diese Verbindung ganz rein zu erhalten. Ich verfuhr wie bei der Darstellung der Propylverbindung, indem ich das salzsaure Diamylamin in Eisessig anstatt in Salzsäure löste und zwar verwandte ich an 150 g einer concentrierten Lösung von Bleitetrachlorid in Salzsäre und 10 g salzsaures Diamylamin in etwa 30 g Eisessig gelöst. Beim Eingiessen der letzten Lösung in die erste fiel stets etwas salzsaures Amylamin neben dem gebildeten Diamylaminchloroplumbat aus, das ich nur durch sorgfältiges Waschen mit Eisessig entfernen konnte, in den vorher Chlorgas eingeleitet worden war. Die auf diese Weise hergestellte Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften ebenfalls den schon früher beschriebenen. Sie bildet ein blassgelbes, fein krystallinisches Pulver.

Analyse:

Cl 0,3506 g gaben 0,4113 g Ag Cl
Pl 0,5212 g „ 0,2117 g Pl SO_4
N 0,3690 g „ 13,00 ccm N
bei 768 mm Druck und 13° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 29,02	28,90
Pl 27,73	28,08
N 4,21	3,80
C —	32,66
H —	6,56
	100,00

Die Ausbeute schwankte bei den einzelnen Portionen zwischen 5 und 10%.

Piperidinchloroplumbat.

$(C_5NH_{11})_2H_2PbCl_6$.

Diese Verbindung wird der Propylverbindung analog dargestellt. Ich liess aufeinander einwirken 150 g einer concentrierten Bleitetrachloridlösung und eine Lösung von 6 g salzsaurem Piperidin in etwa 15 g Eisessig. Ich erhielt goldgelbe körnige Krystalle.

Das Verhalten der Verbindung entsprach fast vollkommen dem der entsprechenden Propylverbindung.

Die Ausbeute betrug etwa 30%.

Analyse:

Cl 0,1958 g gaben 0,2873 g Ag Cl
Pb 0,1878 g „ 0,0957 g Pb S_4O
N 0,3312 g „ 14,1 ccm
bei 667 mm Druck und 12° C.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 36,30	35,95
Pl 34,78	34,94
N 5,10	4,74
C —	20,30
H —	4,07
	100,00

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Michaelis

für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen